

L16 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1999-098172 [09] WPIDS

DNC C1999-029201

TI Selective production of fatty acids ester(s) - by catalytic
trans-esterification of vegetable or animal fatty acids with mono or poly
hydric alcohol(s).

DC E17

PA (CNSJ) CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIF; (UYVA-N) UNIV
VALENCIA

POLITECNICA

CYC 1

PI ES 2124166 A1 19990116 (199909)* <--

ES 2124166 B1 19990916 (199946) <--

ADT ES 2124166 A1 ES 1996-1087 19960516; ES 2124166 B1 ES 1996-1087 19960516

PRAI ES 1996-1087 19960516

AN 1999-098172 [09] WPIDS

AB ES 2124166 A UPAB: 19990302

The method is based on catalytic trans-esterification of vegetable or animal fatty acids with mono- or polyhydric alcohols, using solid heterogeneous catalysts, at temperature 25-260 deg. C, and under pressure 1-100 atm. Catalyst comprise oxides of alkaline earth metals, compounds with tri- and divalent cations, e.g. Al, Cr, Mg, Zn, Ca, Cu and Mn and their mixed oxides, zeolites, zeotypes and sepiolites substituted with alkaline cations, or impregnated with carbonates of alkali(ne earth) metals, and silica, zeolites, zeotypes and sepiolites impregnated with organic salts of alkali(ne earth) metals, which after calcination give corresponding oxides.

ADVANTAGE - The process produces monoesters of fatty acids at high yield and selectivity.

Dwg.0/0

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



9

(11) Número de publicación: **2 124 166**

(21) Número de solicitud: 9601087

(51) Int. Cl.⁶: C07C 67/03

(12)

SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación: **16.05.96**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.99**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.01.99

(71) Solicitante/s:
Universidad Politécnica de Valencia
Avenida de los Naranjos, s/n
46022 Valencia, ES

(72) Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;**
Iborra Chornet, Sara;
Miguel, Sophie y
Primo Millo, Jaime

(74) Agente: No consta

Title

(54) Título: **Procedimiento y catalizadores para la obtención selectiva de ésteres de ácidos grasos.**

(57) Resumen: *手約. 秘要.*
Procedimiento para la transesterificación catalítica de grasas de origen vegetal o animal con alcoholes mono o polihidroxílicos en presencia de un catalizador sólido heterogéneo del tipo: óxidos de metales alcalinotérreos, hidrotalcitas con cationes tri y divalentes como por ejemplo Al, Cr, Mg, Zn, Ca, Cu, Mn y los óxidos mixtos correspondientes derivados de éstas, zeolitas, zeotipos y sepiolitas intercambiadas con cationes alcalinos, o impregnadas con carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, sílices, zeolitas, zeotipos y sepiolitas impregnados con sales orgánicas de metales alcalinos o alcalino-térreos que tras calcinación dan lugar al óxido correspondiente soportado sobre tales materiales, a una temperatura comprendida entre el ambiente y 260°C y bajo una presión entre 1 y 100 atm, con objeto de obtener monoésteres de ácidos grasos con altos rendimientos y selectividades.

99/11/11 入手

モ/ク/リ/セ/トの製法?

ES 2 124 166 A1

DESCRIPCION

Procedimiento y catalizadores para la obtención selectiva de ésteres de ácidos grasos.

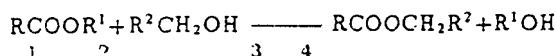
Campo de la técnica

Preparación de ésteres de ácidos grasos por reacción directa entre una grasa y un alcohol.

Introducción

Esta invención esta relacionada con el proceso de transesterificación y más concretamente con la utilización de una serie de sólidos con características básicas como catalizadores heterogéneos de este proceso.

La transesterificación es una reacción química que tiene lugar, según se indica en el esquema, entre un éster (1) y un alcohol (2) dando lugar a un nuevo éster (3) y otro alcohol (4).



En general, las transesterificaciones pueden ser catalizadas tanto por bases como por ácidos. Sin embargo, en muchos casos es preferible la utilización de catalizadores básicos, ya que los ácidos pueden provocar (dependiendo de la estructura de los alcoholes que intervienen en el proceso) reacciones secundarias tales como isomerizaciones o deshidrataciones.

Nuestra invención se ha centrado concretamente en el proceso de transesterificación entre ésteres grasos (preferentemente triglicéridos) y alcoholes, para obtener principalmente dos tipos de ésteres: mono y diésteres de alcoholes polihidroxílicos y ésteres de monoalcoholes ligeros (metílicos o etílicos) de ácidos grasos utilizando catalizadores básicos heterogéneos.

Los ésteres de alcoholes polihidroxílicos y ácidos grasos tipo oléico, palmítico, esteárico, etc, poseen carácter tensioactivo y se utilizan ampliamente como lubricantes y emulgentes en la industria cosmética y alimentaria. Concretamente, tanto los monoésteres como diésteres de la glicerina tienen utilidad comercial.

Por otra parte, la transformación de los triglicéridos en ésteres metílicos o etílicos permiten su utilización como carburantes y como productos de partida para la obtención de materias primas importantes como aminas grasas y numerosos productos oleoquímicos.

Estado de la técnica *State of the technique*

Los catalizadores más comunes utilizados por la industria para llevar a cabo las reacciones de transesterificación son: el hidróxido sódico y el hidróxido potásico. También, aunque en menor proporción, se utilizan otras bases como por ejemplo alcóxidos (etóxido o ter-butóxido sódico), NaHCO_3 , Na_2CO_3 y Ca(OH)_2 , este último especialmente en la preparación de monoglicéridos dirigidos a su utilización en la industria alimentaria, debido a que este catalizador provoca un bajo desarrollo de color en el producto final.

En todos los casos el catalizador debe de ser neutralizado antes de eliminar el alcohol remanente por destilación, ya que sobre todo en el caso de los glicéridos, causa la reversión de la reacción y además contribuye a aparición de problemas re-

lacionados con el color, el sabor, y la estabilidad del éster.

La técnica mas usual para eliminar el catalizador es la neutralización con ácido fosfórico seguida de la eliminación de las sales así formadas (fosfatos de sodio, potasio o calcio) por adsorción sobre arcillas. Otro método utilizado para la eliminación del catalizador es el tratamiento de los productos de reacción con resinas intercambiadoras de iones.

En general, son procesos costosos, en los que el catalizador no es recuperable, y donde además, la utilización de hidróxidos alcalinos provocan la formación de jabones que complican la recuperación del material graso.

C. M. Gooding y H.W. Valteich en la patente U.S. 2,197,339 describen un método de transesterificación del aceite de cacahuete con glicerina utilizando como catalizadores NaHCO_3 y Na_2CO_3 . Obtienen una mezcla de ésteres y sales de ácidos grasos los cuales reaccionan a continuación a continuación con una clorhidrina (como por ejemplo las derivadas de la glicerina o del etilenglicol) formándose así un monoéster y NaCl .

La patente U.S. 2,197,340 es una variante de la anterior en la que a la mezcla de ésteres-sales de ácido graso se le añade H_2SO_4 para dar lugar a ácidos grasos y Na_2SO_4 . El ácido graso reacciona con la glicerina para dar lugar a mono y diglicéridos.

En las patentes U.S. 2,206,167 y 2,206,168 de A. Edeler y A.S. Richardson se describe un método de transesterificación a temperaturas entre 150 y 206 °C utilizando como catalizadores sales de ácidos grasos y alcoholatos respectivamente.

J. Arrowsmith y J. Ross en la patente U.S. 2,383,581 asignada a Colgate-Palmolive-Peet Co. desarrollan un proceso de glicerólisis a temperaturas comprendidas entre 150 y 250 °C, utilizando catalizadores tanto básicos (NaOH , Na_2CO_3) como ácidos (H_2SO_4 , HCl). La separación del exceso de alcohol se realiza o por destilación a vacío previa neutralización del catalizador o por decantación de la glicerina.

Montañola Martínez y otros para Kao Corporation en la patente ES 9001084 (1989) "Procedimiento para la preparación de monoésteres de ácidos grasos con glicol", describen un método de transesterificación de ésteres grasos con glicerina utilizando carbonato sódico seco.

En las patentes US-A-2 360 844 y FR 2 603 296, se describen dos procesos para la obtención de ésteres ligeros de ácidos grasos utilizando como catalizadores en fase homogénea hidróxido de sodio o de potasio. Este tipo de catalizadores presentan la desventaja de que su eliminación del medio de reacción es difícil y además no son recuperables. Así, la patente francesa FR 2 603 296 con el fin de evitar los lavados con agua utiliza por una parte una cantidad estequiométrica de alcohol y por otra la eliminación del catalizador se realiza por tratamiento directo de las fases éster y glicérica con resinas intercambiadoras de iones.

En la patente europea Henkei EP 0 200 982 la reacción de transesterificación de triglicéridos con alcoholes se realiza a baja temperatura (entre 60 y

$2 \approx 1/29$

75 °C) y a presión atmosférica en presencia de catalizadores sólidos insolubles, especialmente carbonato sódico Na_2CO_3 o bicarbonato NaHCO_3 .

Hoang y col. en la patente FR 2 698 101-A1 describen un proceso de transesterificación de triglicéridos con alcoholes ligeros utilizando como catalizadores heterogéneos carbonato de potasio y/o carbonato mixto de potasio y de sodio, fosfato de potasio y/o sodio y silicatos de potasio y/o sodio. La reacción se lleva a cabo a temperatura comprendida entre la ambiente y la de ebullición del alcohol y donde el catalizador se recupera por filtración mientras las trazas de catalizador en la glicerina y en el éster se eliminan mediante la utilización de resinas de intercambio iónico.

Brief Breve descripción de la invención

En la presente invención se describe un procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos por transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados (aceite de colza, palma, coco, girasol, etc) con alcoholes mono y polihidroxílicos (preferentemente con metanol, etanol y glicerina), en el que se utilizan como catalizadores básicos heterogéneos óxidos de metales alcalinotérreos (preferentemente el MgO), hidróxidos mixtos de un metal divalente y otro trivalente típicamente de magnesio y de aluminio respectivamente, de composición variable con estructura laminar tipo Hidrotalcita, óxidos mixtos de un metal divalente y otro trivalente derivados de Hidrotalcitas, zeolitas, zeotipos y sepiolitas intercambiadas con cationes alcalinos, o impregnadas con carbonatos alcalinos o alcalinotérreos y por último, sílices, zeolitas, zeotipos y sepiolitas impregnados con sales orgánicas de metales alcalinos o alcalinotérreos que tras calcinación dan lugar al óxido correspondiente soportado sobre tales materiales, obteniéndose con altos rendimientos y selectividades los correspondientes monoésteres.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de una serie de catalizadores básicos heterogéneos de alta superficie para dirigir la transesterificación entre un triglicérido y un alcohol para conseguir una selectividad superior al 85% de éster con una conversión del orden del 100%.

La reacción de transesterificación tiene lugar según procedimientos convencionales en un reactor continuo o discontinuo del tipo de tanque agitado, o en un reactor continuo de lecho fijo o fluidizado, en el que se encuentra el catalizador. La reacción se lleva a cabo en un rango de temperaturas entre 25 y 260 °C preferentemente entre 65 y 260 °C y con una proporción en peso de alcohol/triglicérido entre 0.2 y 20, siendo la cantidad de catalizador utilizada entre el 0.05 y el 10 % con respecto al peso total de reactivos. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica en presencia de aire o en atmósfera inerte o en un reactor a presión entre 2-100 atm.

Los triglicéridos pueden ser de origen animal y vegetal (aceite de pescado, aceite de coco, de colza, soja, palma, oliva, maíz, etc).

Los alcoholes pueden ser tanto monohidroxílicos (metanol, etanol, propanol, etc) como polihidroxílicos (glicerina, xilitol, etc)

Catalizadores

Los catalizadores a los que se refiere la presente invención son:

Óxidos de metales alcalinotérreos

Se utilizan óxidos de metales alcalinotérreos de alta superficie comprendida entre 20 y 400 m^2/g , preferentemente MgO que se prepara por descomposición de sales de magnesio o de hidróxido de magnesio, según describe Matsuda y col. (*React Kinet. Catal. Lett.* 4, 69 (1991)).

Hidrotalcitas y óxidos derivados de las hidrotalcitas

Las Hidrotalcitas son hidróxidos de cationes tri y divalentes como por ejemplo aluminio y magnesio. Tienen una estructura laminar que para el ejemplo concreto su fórmula es: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ que puede ser preparada con relaciones de $\text{M}^{III}/(\text{M}^{III} + \text{M}^{II})$ comprendida entre 0.25 y 0.35. La calcinación de la estructura hidrotalcita a temperaturas superiores a 200 °C conduce a un óxido mixto de cation di y trivalente como por ejemplo de aluminio y magnesio ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_9$) con relaciones $\text{M}^{III}/(\text{M}^{III} + \text{M}^{II})$ comprendidas entre 0.1 y 0.45. que muestra aplicación como catalizador básico (W.T. Reichle, *J. Catal.*, 94, 547 (1985); Y. Ono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 61, 1008 (1990); A. Corma y col., *J. Catal.* 151, 60 (1995)).

La preparación de las hidrotalcitas se realiza a partir de geles preparados a partir de las disoluciones de sales de los metales di y trivalentes como por ejemplo y sin que sean limitativas, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2CO_3 y NaOH de concentraciones perfectamente determinadas según describe Corma y col. en *J. Catal.* 148, 205 (1994).

Las sepiolitas y los catalizadores zeolíticos tipo faujasita (X e Y) y zeotipos (MCM-41) con carácter básico se preparan introduciendo cationes alcalinos como cationes de compensación de cargas, mediante intercambio iónico en fase líquida o sólida según describen Corma y col. en *Appl. Catal.* 59 237 (1990) y *J. Catal.* 130, 130 (1991) respectivamente.

Los catalizadores obtenidos según esta técnica de intercambio iónico con cationes alcalinos presentan el siguiente orden de actividad según el catión:



La preparación de carbonatos y/u óxidos altamente dispersos soportados sobre sílices amorfas mesoporosas (SAM) (G. Bellusi, M.G. Clerici, A. Carati, F. Cavani U.S. Pat. 5049 536 (1992)), sepiolitas y materiales zeolíticos se lleva a cabo por impregnación del sólido con sales orgánicas de metales alcalinos o alcalinotérreos seguida de secado a 100 °C y calcinación a 400 °C, lo que da lugar a la formación del óxido correspondiente el cual se transforma parcial o totalmente en carbonato en contacto con el dióxido de carbono.

Ejemplos

Ejemplo I

Síntesis de una Hidrotalcita de aluminio y magnesio de relación $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ de 0.25

La hidrotalcita de Mg-Al de relación $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$ 0.25 fue obtenida mediante la mezcla de dos disoluciones A y B a una velocidad de 60

ml h⁻¹ durante 4h. La disolución A se preparó disolviendo Mg(NO₃)₂ y Al(NO₃)₃ en agua destilada hasta que la disolución fue 1.5 M en Mg + Al. La Disolución B se preparó disolviendo Na₂CO₃ y Na(OH) en agua de tal forma que cuando las dos disoluciones A y B se mezclaron la relación CO₃⁼/(Al+Mg) era igual 0.666 y la relación OH⁻/(Al+Mg) = 2.55, siendo pH final de la mezcla 13. El gel resultante se calentó en autoclave a 200 °C durante 18 h. Después de este tiempo se filtró y se lavó repetidamente hasta que el pH del agua de lavado resultó ser igual a 7. A continuación, y tras secar el sólido a 80 °C durante 12 h, fue calcinado a 450 °C durante 18 h. El área del catalizador resultante determinada por BET fue de 214 m²g⁻¹.

Ejemplo II

Impregnación de la sílice SAM con acetato potásico

A una disolución 5 molar de acetato potásico se le añaden dos gramos de sílice amorfa mesoporosa SAM (sintetizada según la patente: US Pat. n. 5 049 536 (1991) de G. Bellussi, M.G. Clerici, A. Carati y F. Cavani) manteniendo la mezcla bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 horas. Posteriormente, se filtra el sólido y se calcina la muestra a 500°C durante tres horas. El porcentaje de potasio impregnado es del 20 % en peso.

Ejemplo III

Intercambio de MCM-41 con Cs

El intercambio se realiza añadiendo a una disolución uno molar de CsCl una cantidad de zeolita MCM-41 de relación Si/Al=15 de manera que la proporción líquido/sólido sea de 10/1 y manteniendo la mezcla bajo agitación magnética a 80°C durante 5 horas. El intercambio se realiza dos veces en las mismas condiciones filtrando y lavando el catalizador con agua desionizada hasta ausencia de cloruros después de cada intercambio. Para terminar se seca el sólido a 100°C durante 90 mn. El análisis elemental da una relación molar.

Ejemplo IV

Transesterificación del aceite de colza con glicerina en presencia de MgO

En un matraz de dos bocas provisto de refrigerante se añaden la glicerina y el aceite de colza

en una relación glicerina/aceite en peso de 1.2. El sistema se calienta, a presión atmosférica, a la temperatura de 240°C bajo agitación magnética y se añaden a continuación 4% de MgO (área: 278 m²/g). Después de 5 horas de reacción se filtra el catalizador y la separación de la glicerina remanente se lleva a cabo o por decantación o por extracción de la fase grasa con hexano. El análisis del crudo de reacción se realiza por cromatografía gaseosa previa silanización de la muestra. La composición en peso del crudo resultó ser: 88 % de monoglicéridos y 12 % de diglicéridos. En la tabla siguiente se incluyen los resultados obtenidos con una sepiolita intercambiada con Cs (1.7% Cs) y una hidrotalcita de relación Al/(Al+Mg)=0.25. Así mismo se comparan estos resultados con una transesterificación en ausencia de catalizador (Tabla 1).

TABLA 1

Catalizador	Conversión en peso (%)	Rendimiento (%)	
		Mono	Di
-	16	9	7
Sepiolita-Cs	66	51	15
Hidrotalcita	100	90	10
MgO	100	88	12

Ejemplo V

Influencia de la relación glicerina/aceite de colza

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior con un óxido de magnesio (área: 278 m²/g) y variando la relación glicerina/aceite de colza en peso de 0.3 a 1.8. Los resultados se incluyen en la tabla 2.

TABLA 2

Relación	Conversión en peso (%)	Rendimiento (%)	
		Mono	Di
0.3	94	64	30
0.6	98	85	13
1.2	100	88	12
1.8	100	87	86

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la obtención de monoésteres de ácidos grasos mediante la transesterificación catalítica de triglicéridos de origen vegetal o animal con alcoholes monohidroxílicos o polihidroxílicos en presencia de catalizadores básicos sólidos.

2. Procedimiento para la obtención de monoésteres según la reivindicación 1 donde los catalizadores básicos heterogéneos utilizados son: óxidos de metales alcalinotérreos, hidrotalcitas con cationes tri y divalentes como por ejemplo Ga, Al, Fe, Cr, V, Mg, Zn, Co, Ni, Ca, Cu, Mn y los óxidos mixtos correspondientes derivados de estas, zeolitas, zeotipos y sepiolitas intercambiadas con cationes alcalinos, o impregnadas con carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, sílices, zeolitas, zeotipos y sepiolitas impregnados con sales orgánicas de metales alcalinos o alcalinotérreos que tras calcinación dan lugar al óxido correspondiente soportado sobre tales materiales.

3. Procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado por que la reacción se realiza a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 260 °C, en atmósfera inerte o en presencia de aire y donde la relación en peso entre el alcohol y el triglicérido esta comprendida entre 0.2 y 20.

4. Procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizado porque la reacción se realiza a una presión comprendida entre 1 y 100 atmósferas.

5. Procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 caracterizado porque la reacción se realiza utilizando óxidos de metales alcalinotérreos de alta superficie que está comprendida entre 20 y 400 m²/g.

6. Procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 caracterizado porque la reacción se realiza utilizando como catalizadores heterogéneos hidrotalcitas cuya relación $M^{III}/(M^{III} + M^{II})$ está comprendida entre 0.25 y 0.35.

7. Procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 caracterizado porque la reacción se realiza utilizando como catalizadores heterogéneos óxidos mixtos de cationes divalentes y trivalentes derivados de hidrotalcitas con relaciones $M^{III}/(M^{III} + M^{II})$ comprendidas entre 0.1 y 0.45.

8. Procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 caracterizado porque la reacción se realiza utilizando como catalizadores heterogéneos sepiolitas intercambiadas con cationes alcalinos, sepiolitas impregnadas con carbonatos alcalinos o alcalinotérreos y impregnadas con sales orgánicas de metales alcalinos o alcalinotérreos que tras calcinación generan óxidos y carbonatos altamente dispersos.

9. Procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 caracterizado porque la reacción se realiza utilizando como catalizadores heterogéneos zeolitas tipo faujasita (X e Y) y zeotipos (MCM-41) intercambiadas con cationes alcalinos, impregnadas con carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, o impregnadas con sales orgánicas de metales alcalinos o alcalinotérreos que tras calcinación generan óxidos y carbonatos altamente dispersos.

10. Procedimiento para la obtención de monoésteres de ácidos grasos según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 caracterizado porque la reacción se realiza utilizando como catalizadores heterogéneos sílice y sílice amorfa mesoporosa (SAM) impregnadas con carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, o impregnadas con sales orgánicas de metales alcalinos o alcalinotérreos que tras calcinación generan óxidos y carbonatos altamente dispersos.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 124 166

⑫ N.º solicitud: 9601087

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 16.05.96

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C07C 67/03

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 623581 A (ENGELHARD B.V.) 09.11.1994 Página 3. Ejemplo 1.	1-4
X	PETERSON, G.R. y col. "Rapeseed transesterification by heterogeneous catalysis". Journal of the American Oil Chemist Society. 1984. Vol. 61, N° 10. Páginas 1593-1597. Todo el documento.	1-4
A	US 5350879 A (DUSAN, J.E. y col.) 27.09.1994 Todo el documento	1-4,6,7
A	WO 9516014 A (ENGELHARD B.V.) 15.06.1995 Página 3, línea 2 - página 5, línea 19.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
09.12.98

Examinador
M.P. Corral Martínez

Página
1/1